Über die Einwirkung von Chlorphtalsäuren auf Brenzkatechin und Chinaldine.

Von der Königlichen Technischen Hochschule zu München zur Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs) genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von Dipl.-Ing. OSKAR SCHMIEDEL
WIEN.

Referent: Professor Dr. Gustav Schultz.
Korreferent: Professor Dr. Andreas Lipp.

Tag der Annahme der Dissertation: 1. März 1913

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

MÜNCHEN
Buchdruckerei Carl Kuhn, Hirtenstrasse 15
1913.

Meinen lieben Eltern

in inniger Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Professor Dr. G. Schultz im chemisch-technischen Laboratorium der Königl. Bayer. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle

Herrn Prof. Dr. G. Schultz

für das mir während meiner ganzen Studienzeit entgegengebrachte Interesse und Wohlwollen meinen herzlichsten und aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung: Seite

1. Das Anhydrid der 3.6-Dichlorphtalsäure 9
2. Das Anhydrid der Tetrachlorphtalsäure 10

I. Teil: Kondensation des Brenzkatechins mit gechlorten und ungechlorten Phtalsäureanhydriden 13

1. Kondensationen des Brenzkatechins mittels Zinntetrachlorid . . . 14
   A) Mit Phtalsäureanhydrid 14
   B) Mit dem Anhydride der 3.6-Dichlorphtalsäure 16
   C) Mit dem Anhydride der Tetrachlorphtalsäure 17
2. Kondensationen des Brenzkatechins mittels Schwefelsäure . . . 18
   A) Mit Phtalsäureanhydrid 18
   B) Mit dem Anhydride der 3.6-Dichlorphtalsäure 19
   C) Mit dem Anhydride der Tetrachlorphtalsäure 20

II. Teil: Kondensationen des gewöhnlichen Chinaldines, des o- und p-Anisidins mit ungechlorten und gechlorten Phtalsäureanhydriden . 25

1. Darstellung der Chinaldine 25
   A) Des gewöhnlichen Chinaldines 25
   B) Darstellung des o-Anisidinchinaldines 27
   C) Darstellung des p-Anisidinchinaldines 28
2. Kondensationen der Chinaldine mit Phtalsäureanhydrid 29
   A) Des gewöhnlichen Chinaldines 29
   B) Kondensation des o-Anisidinchinaldines mit Phtalsäureanhydrid 30
   C) Kondensation des p-Anisidinchinaldines mit Phtalsäureanhydrid 31
3. Kondensation der Chinaldine mit dem Anhydrid der 3.6-Dichlorphtalsäure 32
   A) Des gewöhnlichen Chinaldines 32
   B) Kondensation des o-Anisidinchinaldines mit 3.6-Dichlorphtalsäureanhydrid 34
   C) Kondensation des p-Anisidinchinaldines mit 3.6-Dichlorphtalsäureanhydrid 34
4. Kondensation der Chinaldine mit dem Anhydrid der Tetrachlorphtalsäure 36
   A) Des gewöhnlichen Chinaldines 36
   B) Kondensation des o-Anisidinchinaldines mit dem Tetrachlorphtalsäureanhydrid 37
   C) Kondensation des p-Anisidinchinaldines mit dem Tetrachlorsäureanhydrid 38

Vergleich der dargestellten ungechlorten und gechlorten Chinophtalone 39

Einleitung.

Über die Einwirkung der Anhydride von gechlorten Phtalsäuren auf Brenzkatechin, resp. Chinaldine sind kaum Arbeiten in der Literatur anzutreffen. Umso verlockender erschien ein näheres Studium dieser Kondensationsprodukte, zumal die gechlorten Phtalsäuren bei Kondensation mit Resorcin schönere Farbstoffe ergaben als die chlorfreien Phtalsäuren. Diese Hoffnung bestätigte sich nachher zwar nicht für das Brenzkatechin.

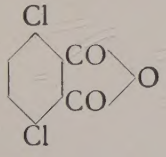
Im Folgenden sollen zunächst die zur Anwendung gekommenen Anhydride der gechlorten Phtalsäuren beschrieben werden.

1. Das Anhydrid der 3.6-Dichlorphtalsäure.

Das Anhydrid der 3.6-Dichlorphtalsäure wurde aus der technischen von der Firma C. A. F. Kahlbaum, Berlin, bezogenen Dichlorphtalsäure dargestellt. Da dieses Präparat nach Mitteilung der genannten Firma durch Oxydation chlorierten Naphtalines gewonnen war, kam zur Reinigung dieses technischen Produktes die Methode von C. Graebe[1]) in Betracht.

Diese beruht auf der Darstellung des sauren Aethylesters und Reinigung des letzteren durch Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff.

Das von mir aus diesem Ester hergestellte 3.6-Dichlorphtalsäureanhydrid:

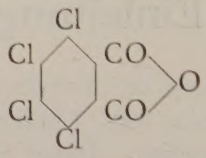


hatte den Schmelzpunkt von 189° (nach Graebe 191°).

[1]) Ber. XXXIII/2019.

2. Das Anhydrid der Tetrachlorphtalsäure.

Das zur Verwendung kommende Anhydrid von der Formel:



wurde aus der technischen, von C. A. F. Kahlbaum bezogenen Tetrachlorphtalsäure dargestellt. Diese war verhältnismässig rein (Schmelzpunkt 250°); es genügte eine vorsichtige Sublimation (mit eingetauchtem Thermometer) bei ca. 320°, langsam ansteigend bis ca. 356—358°, um das Anhydrid in schönen weissen Nadeln zu erhalten, deren Schmelzpunkt bei 251° lag. Interessant ist die Beobachtung, dass hier, wie auch später bei den gechlorten Chinophtalonen, der Eintritt von Chlor eine Erhöhung der Schmelzpunkte von ca. 60° zur Folge hat. Es schmelzen nämlich:

		Diff.
Phtalsäureanhydrid	128°	61°
Dichlorphtalsäureanhydrid	189°	62°
Tetrachlorphtalsäureanhydrid	251°	

I. Teil.

Kondensationen des Brenzkatechins mit gechlorten und ungechlorten Phtalsäureanhydriden.

Kondensationen des Brenzkatechins mit ungechlorten und gechlorten Phtalsäureanhydriden.

Das zur Verwendung gekommene Brenzkatechin (von der Chem. Fabrik von Heyden, A. G. Radebeul bei Dresden, freundlichst zur Verfügung gestellt) war ziemlich rein und hatte fast den richtigen Schmelzpunkt (104,5°). Es genügte eine Umkristallisation aus Benzol, um es in das bei 104° schmelzende Brenzkatechin überzuführen.

Über Kondensationen des Brenzkatechins mit irgendwelchen Körpern, insbesondere mit Phtalsäureanhydriden, wurde bisher sehr wenig gearbeitet, da die von Baeyer[1]) geäusserte Meinung allgemein verbreitet ist, dass die resultierenden Verbindungen »sowohl durch den Mangel an Kristallisationsfähigkeit als auch durch ihre leichte Zersetzlichkeit nicht zum Studium einladen.« Bei näherem Studium der Kondensationprodukte des Brenzkatechins mit Phtalsäureanhydriden zeigt sich nun die bemerkenswerte Erscheinung, dass die Eigenschaft dieser Produkte besonders von der Wahl des Kondensationsmittels abhängen. Wählt man auf der einen Seite konz. Schwefelsäure, so erhält man kristallisierende, haltbare Verbindungen des Alizarins (resp. Hystazarins); verwendet man auf der anderen Seite Chlorzink oder Zinntetrachlorid, so sind die erhaltenen Verbindungen in der Tat zum Studium wenig einladende, kristallisieren nicht und zersetzen sich äusserst leicht in alkalischer Lösung.

Baeyer veröffentlichte schon im Jahre 1874 kurz die Entdeckung, dass Brenzkatechin mit Phtalsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure sich zu Alizarin kondensiert.[2]) Später[3]) haben Liebermann und Schöller ebenfalls über diese Kondensationen und deren befriedigenden Verlauf eine Arbeit erscheinen lassen. Diese war anscheinend Baeyer und Kochendoerfer unbekannt,

[1]) A. Baeyer u. E. Kochendoerfer, Ber. XXII/2197.
[2]) Baeyer und Caro, Ber. VII/972.
[3]) Liebermann und Schöller, Ber. XXI/2503.

da sie im Jahre 1889 auf ihre erste oben erwähnte Arbeit ohne Bezugnahme auf den Liebermannschen Aufsatz zurückgreifend, schreiben:[1]) »Wendet man, wie Baeyer es getan hat, Schwefelsäure an, so färbt sich die Masse auf dem Wasserbade schön rosenrot und gibt dann mit Kalilauge eine schön blaue Lösung. Versucht man indessen die Reaktion weiter zu führen, so färbt sich die Flüssigkeit schmutzig grün und dann braun, indem das gebildete Phtaleïn von der Schwefelsäure wieder zerstört wird.« Dann fährt er fort: »Ähnlich verläuft der Prozess bei der Anwendung von Zinntetrachchlorid, welches sonst bei der Darstellung von Phtaleïnen so gute Dienste leistet. Das anfangs ziemlich reichlich gebildete Phtaleïn wird nämlich in diesem Falle bald in ein braunes Harz verwandelt. Als einzig brauchbares Kondensationsmittel erwies sich das Chlorzink.« Nach meinen Versuchen jedoch ergab es sich, dass Zinntetrachlorid mindestens ebenso gut sich verwenden lässt, als Chlorzink und dass es die gleichen Kondensationsprodukte ergibt, nur darf man sich durch die anfangs, wie auch bei Anwendung von Schwefelsäure entstehenden schmutzigen, resp. harzigen Verbindungen nicht abschrecken lassen.

1. Kondensationen des Brenzkatechins mittels Zinntetrachlorid.

A) Mit Phtalsäureanhydrid.

In dem erwähnten Artikel[2]) schreibt Baeyer vor:

»3 Teile Phtalsäureanhydrid werden mit 2 Teilen Brenzkatechin und 3 Teilen Chlorzink im Ölbade während 3 bis 4 Stunden auf 140—150° erhitzt; die braunrote, nach dem Erkalten harte Schmelze wird in heissem Wasser gelöst und filtriert. Das Filtrat wird so lange mit sehr verdünnter Natronlauge versetzt, bis die Flüssigkeit sich eben schwach blau färbt, wodurch die überschüssige Phtalsäure gebunden wird. Hierauf wird die Flüssigkeit mehrere Male mit Äther extrahiert und der

[1]) A. Baeyer und E. Kochendoerfer, Ber. XXI/2197.
[2]) A. Baeyer und E. Kochendoerfer, Ber. XXII, 2197.

Äther abgedampft, wobei das Phtaleïn als braune schmierige Masse zurückbleibt. Zur Reinigung wird es in heissem Wasser gelöst, mit wenig Tierkohle ungefähr eine halbe Stunde gekocht, hierauf filtriert und nach dem Erkalten wieder mit Äther aufgenommen.«

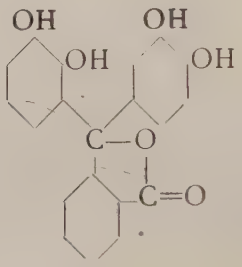
Da die Trennung des Phtaleïns bei dieser Methode auf dessen Löslichkeit in heissem Wasser beruht und da diese nach meinen Untersuchungen keine restlose ist und somit Verluste bedingt werden, muss auch noch der Rückstand für sich verarbeitet werden. Dieser wird noch einmal mit Wasser aufgekocht und heiss filtriert, um die letzten Reste der Ausgangsmaterialien zu entfernen. Hierauf wird mit verdünnter Natronlauge ausgezogen und aus der so erhaltenen blauen Lösung das darin befindliche Phtaleïn mit Säure gefällt.

Der so gewonnene schwärzliche Niederschlag wird nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit Wasser mit Alkohol ausgekocht. Nach dem Verdampfen des Alkohols bis zur Trockene erhält man das Phtaleïn als bräunlich gelbe Masse, welche ebenfalls wie das zuerst erhaltene wasserlösliche Phtaleïn gemäss den Angaben von Baeyer nicht zum Kristallisieren zu bringen ist. Auch sein weiteres Verhalten entspricht vollkommen dem nach dem Verdampfen des Äthers zurückgebliebenen Phtaleïn: Auflösung in ätzenden Alkalien mit blauer, in kohlensauren mit violetter Farbe. Beide verfärben sich jedoch an der Luft bald zu einem Schwarz, mit Übergang über Grün und Braun. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot, durch Verdünnen mit Wasser erfolgt unveränderte Abscheidung.

Was die Konstitutionsformel dieses Brenzkatechinphtaleïns betrifft, so schreibt Baeyer:

»Der Umstand, dass das Phtaleïn des Brenzkatechins das einzige nicht kristallisierbare unter den Phtaleïnen der Dioxybenzole ist, macht es von vorneherein wahrscheinlich, dass dasselbe eine eigentümliche Konstitution besitzt. Die Untersuchung der Derivate hat nun diese Ansicht auch bestätigt, indem es sich herausstellte, dass die Ester desselben nicht zwei Säuregruppen enthalten, wie die Phtaleïne des Resorcins und Hydrochinons, sondern vier, woraus hervorgeht, dass in diesem

Phtaleïn keine innere Anhydridbildung zwischen den beiden Phenolresten stattfindet. Das Phtaleïn des Brenzkatechins entspricht daher dem Phtaleïn des Phenols, welches bekanntlich auch schwer kristallisiert und ist folgendermassen zu formulieren:

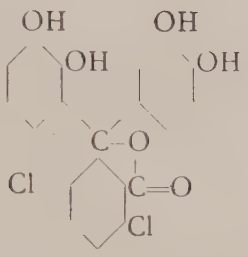


B) Kondensation mit dem Anhydrid der 3.6-Dichlorphtalsäure.

Da das resultierende Phtaleïn ebenfalls in Wasser löslich ist, wurde genau wie vorstehend beschrieben, verfahren. Verwandt wurden 2 Teile 3.6-Dichlorphtalsäureanhydrid (dargestellt wie auf Seite 9 beschrieben), 2 Teile Brenzkatechin und 3 Teile Zinntetrachlorid. Der von Wasser gelöste Teil wurde mit Äther ausgezogen, der ungelöste in verdünnter Natronlauge gelöst und mit Salzsäure gefällt. Bei dieser und auch der vorhergehenden Kondensation kann das 3—4 Stunden lange Erhitzen auf 140 bis 150° gut ersetzt werden durch ein ¾ Stunden langes auf 180—195°. Es ist nur mit aller Vorsicht darauf zu achten, dass die Temperatur nicht über 200° steigt, da die Reaktion sonst zu heftig wird. Dasselbe gilt besonders bei den Kondensationen mit Schwefelsäure. Das nach dem Abdampfen des Alkohols resp. Äthers zurückbleibende, braungelbliche Phtaleïn war ebenfalls nicht zum Kristallisieren zu bringen.

In ätzenden und kohlensauren Alkalien löst sich dieses Dichlorphtaleïn des Brenzkatechins mit rotbrauner Farbe auf, in konzentrierter Schwefelsäure mit brauner Farbe, aus welcher Lösung es sich durch Verdünnung mit Wasser unverändert abscheidet. In heissem Wasser ist es etwas löslich, in kaltem dagegen gar nicht.

Dieser Verbindung wird man wohl folgende Formel zuzuerkennen haben:

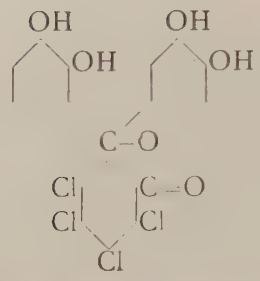


Im Gegensatz zu dem ungechlorten Phtaleïn liess es sich weder acetylieren noch benzoylieren. Da sich diese Verbindung in keine analysengerechte Form bringen liess, wurde die Analyse unterlassen.

C) Kondensation mit dem Anhydrid der Tetrachlorphtalsäure.

Da dieses Kondensationsprodukt weder in heissem, noch in kaltem Wasser löslich war, wurde wie folgt verfahren: 2 Teile Tetrachlorphtalsäureanhydrid, 2 Teile Brenzkatechin und 3 Teile Zinntetrachlorid wurden ca. eine $^3/_4$ Stunde ansteigend von 180 bis 195° auf dem Sandbade bei eingetauchtem Thermometer erhitzt. Die entstandene Schmelze wird noch heiss in kaltes Wasser gegossen, abdekantiert und mit Wasser ausgekocht, hierauf heiss abfiltriert, um die Ausgangsmaterialien zu entfernen. Nun wird der Rückstand mit verdünnter Natronlauge ausgezogen und aus diesem tiefgrünen Auszug mittels verdünnter Salzsäure das Phtaleïn gefällt. Dies bildet eine schwärzliche Masse, die am Rückflusskühler mit Alkohol gekocht, eine rötlich violette Lösung ergibt, die abfiltriert und zur Trockene abgedampft wird. Es bleibt eine bräunliche Masse zurück, die sich auch nicht zum Kristallisieren bringen lässt.

Dieses Tetrachlorphtaleïn des Brenzkatechins hat jedenfalls die Formel:



Die Analyse dieser Substanz unterblieb, da sie sich ebenfalls in keine analysengerechte Form bringen liess.

Die Lösung in ätzenden Alkalien ist schön tiefgrün, in kohlensauren blauviolett, welche Farben aber an der Luft auch nicht haltbar sind. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit braunroter Farbe und wird mit Wasser aus dieser Lösung unverändert abgeschieden. Es ist unlöslich in kaltem und heissem Wasser. Die Versuche zur Benzoylierung und Azetylierung verliefen ebenfalls negativ.

2. Kondensation des Brenzkatechins mittels Schwefelsäure.

A) Mit Phtalsäureanhydrid.

Wie schon bemerkt, erwähnt Baeyer[1]) im Jahre 1874 die Kondensation von Brenzkatechin und Phtalsäureanhydrid mittels konz. Schwefelsäure zu Alizarin. Der Gedanke wurde weiter ausgebaut durch eine Arbeit[2]) von Liebermann und Schöller und deren Ergänzung[3]) durch Liebermann und Hohenemser. In diesen Arbeiten wurde besonders gezeigt, dass sich Alizarin und Hystazarin bildeten, beide aber nur in sehr geringer Menge.

Da ich bei der Kondensation der gechlorten Phtalsäuren genau nach der Methode von Liebermann und Schöller bezw. Hohenemser verfuhr, zitiere ich sie wörtlich: »Wir haben gefunden, dass es für die Ausbeute vorteilhafter ist, statt des früher vorgeschriebenen 4½—5stündigen Erhitzens der Brenzkatechin-Phtalsäureanhydrid-Mischung auf 140—150° die Zeitdauer des Er-

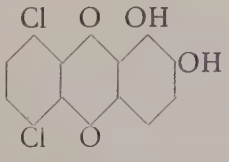
[1]) Baeyer und Caro, Ber. VII/972.
[2]) Ber. XXI/2501.
[3]) Ber. XXXV/1778.

hitzens unter Erhöhung der Temperatur sehr beträchtlich zu verkürzen. 30 gr Brenzkatechin, 42 gr Phtalsäureanhydrid und 300 gr konzentrierte Schwefelsäure werden mit eingesenktem Thermemeter auf dem Sandbad von 180° ansteigend auf 200° [1]) erhitzt, bis die unter Gasentwicklung eintretende Reaktion nachlässt (ca. 30 Minuten). Dann wird die erkaltete Mischung, ohne zu kühlen, in kaltes Wasser gegossen, die Flüssigkeit abdekantiert und die voluminöse schwarze Fällung nochmals mit Wasser ausgekocht, um so die unveränderten Ausgangsmaterialien fortzuschaffen. Der feuchte schwarze Niederschlag wird mit ganz verdünntem, wässerigen Alkali schnell ausgezogen und das nun im blauen, alkalischen Filtrat befindliche Hystazarin und Alizarin mit Säure gefällt. Letztere Fällung wird abfiltriert und durch Auswaschen von Säure befreit, hierauf werden die beiden Farbstoffe mit kochendem Alkohol in Lösung gebracht. Die filtrierte, alkoholische Lösung bringt man zur staubigen Trockene«.

Bis hierher befolgte ich die Methode bei beiden folgenden Kondensationen, konnte aber wegen der geringen Ausbeute die Untersuchungen nicht fortsetzen, ob auch bei den gechlorten Kondensationsprodukten, Hystazarinbildung neben der Alizarinbildung auftritt. Ich begnügte mich daher, nur die zur staubigen Trockene gebrachte Masse durch Kristallisation zu reinigen.

B) Kondensation mit dem Anhydride der 3.6-Dichlorphtalsäure.

Nach dem vorgehend beschriebenen Verfahren wurden 1 Teil Brenzkatechin, 1 Teil 3.6-Dichlorphtalsäureanhydrid behandelt. Der nach dem Verdampfen des Alkohols gebliebene Rückstand ergab nach dem Umkristallisieren aus Alkohol ein Pulver von orangeroten Kriställchen, das das Dichlor-1,2-Dioxy-9,10-Anthrachinon von der Formel:



[1]) Wie schon auf Seite 16 erwähnt, darf die Temperatur keinesfalls über 200° steigen, da dann die Reaktion zu heftig wird und ein Überschäumen nicht zu vermeiden ist. (Anm. vom Verf.).

zu sein scheint. Es löst sich rot in Alkalien, ist leicht löslich in Wasser, mit gelblicher Farbe in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol etc. Mit Kalk und Barytwasser gibt es eine rotviolette Fällung, eine braunrote mit essigsaurem Blei in alkoholischer Lösung. Mit Tonerde gebeizte Wolle wurde rotbraun gefärbt.

Der Schmelzpunkt lag bei 206°.

0,1372 gr Substanz lieferten 0,2736 gr CO_2 und 0,0249 gr H_2O
0,1871 gr Substanz lieferten 0,1715 AgCl.

Gefundene Werte:

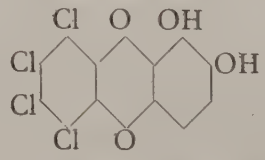
C : 54,38 %
H : 2,03 %
Cl: 22,68 %

Die für die Formel $C_{14}H_6Cl_2O_4$ berechneten Werte sind:

C : 54,54 %
H : 1,91 %
Cl: 22,72 %

C) Kondensation mit dem Anhydrid der Tetrachlorphtalsäure.

1 Teil Brenzkatechin, 1 Teil Tetrachlorphtalsäureanhydrid und 2 Teile konzentrierte Schwefelsäure wurden wie vorgehend behandelt. Nach dem Abdampfen des Alkohols verblieb ein braunroter Rückstand, der sich durch Umkristallisieren mit einem Gemisch von Benzol und Alkohol in ein braunrotes Kristallpulver verwandeln liess. Dieses ist jedenfalls das Tetrachlor-1,2-Dioxy-9,10-Anthrachinon von der Formel:



Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit brauner Farbe, ferner löslich in Eisessig, Benzol und Alkohol etc.

Der Schmelzpunkt war ca. 258°.

0,1532 gr Substanz lieferten 0,2499 gr CO_2 und 0,0122 gr H_2O
0,1742 gr Substanz lieferten 0,3731 gr AgCl.

Gefundene Werte:

C : 44,49 %

H : 0,89 %

Cl: 37,31 %

Die für die Formel $C_{14}H_4Cl_4O_4$ berechneten Werte sind:

C : 44,68 %

H : 1,07 %

Cl: 37,23 %

Zusammenfassung.

Vergleicht man die durch Zinntetrachlorid mit den durch konzentrierteSchwefelsäure gewonnenenKondensationsprodukten, so findet man solche Unterschiede in ihrem Verhalten (wie Unkristallisierbarkeit auf der einen Seite, Kristallisierbarkeit, wenn auch nicht besonders hervorragende, auf der andern Seite, verschieden gefärbte Lösungen in den gleichen Reagenzien etc.), dass die schon erwähnte Annahme vollkommen berechtigt zu sein scheint, dass nämlich Zinntetrachlorid, resp. Zinkchlorid als Kondensationsmittel Phtaleïne liefern mit dem Typus des Phenolphtaleïns, während konzentrierte Schwefelsäure zu Alizarinderivaten kondensiert.

II. Teil.

Kondensationen des gewöhnlichen Chinaldines, des o- und p-Anisidinchinaldines mit ungechlorten und gechlorten Phtalsäureanhydriden.

Kondensationen des gewöhnlichen Chinaldines, des o- und p-Anisidin-Chinaldines

mit ungechlorten und gechlorten Phtalsäureanhydriden.

1. Darstellung der Chinaldine.

A) Des gewöhnlichen Chinaldines.

G. Schultz[1]) schreibt zur Herstellung des gewöhnlichen Chinaldines:

folgenden Weg vor:

»Man erhitzt in einem mit absteigendem Kühler versehenen Glaskolben, welcher sich im Wasserbade befindet, 300 gr Anilin, 600 gr rohe Salzsäure und 20 gr Chlorzink und leitet innerhalb 3 Stunden 250 gr Acetaldehyd ein. Die Reaktion wird schliesslich durch anderthalbstündiges direktes Kochen des Gemisches auf dem Sandbade vollendet. Die Base wird mit Natronlauge abgeschieden, mit Wasserdampf übergetrieben und durch Fraktionieren gereinigt. Die Ausbeute an rohem Chinaldin (bei 210 bis 256° siedend) beträgt 318 gr.«

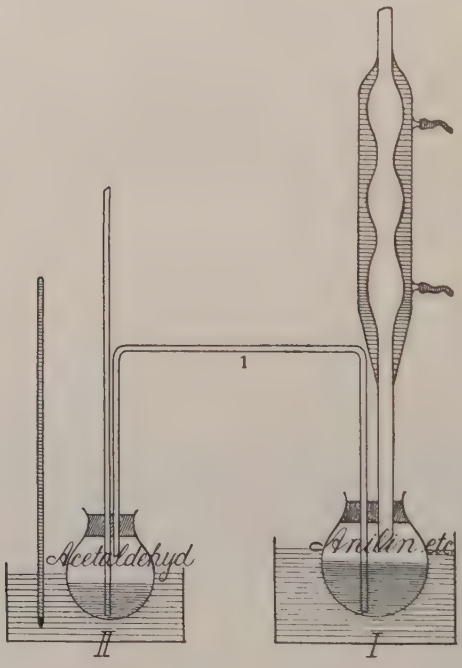
Man erhält so ein farbloses, stark lichtbrechendes, bei 243° siedendes Öl, welches beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid Chinophtalon liefert.

Zur Herstellung sowohl des gewöhnlichen Chinaldines, als auch der o- und p-Anisidinchinaldine wurde derselbe Weg nur mit einigen Varianten angewandt, die teils ein bequemeres Arbeiten als auch eine bessere Ausbeute bedingten.

Die Versuchsanordnung sei im Folgenden für Chinaldin beschrieben: »Man erhitzt in dem Kolben I (siehe nebenstehende Abbildung) im Wasserbad 10 Teile Anilin, 20 Teile rohe Salz-

[1]) Schultz, Steinkohlenteer, III. Aufl. Bd. 2 S. 118.

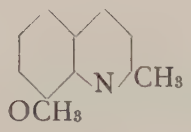
säure und 1 Teil Chlorzink und leitet im gemächlichen Strom Acetaldehyd während $2^1/_2$—3 Stunden ein. Der gasförmige Acetaldehyd wird im Kolben II durch Erhitzen des käuflichen Acetaldehyds (ca. 10 Teile) in einem Wasserbade hergestellt, das auf ca. 23° zu halten ist.



Hierauf wird Rohr 1 aus Kolben II gezogen und Kolben I, wie er ist, auf das Sandbad gesetzt und während ca. $1^1/_2$ Stunden zum Kochen erhitzt. Nun wird die Base mit Natronlauge abgeschieden.

Das so erhaltene Chinaldin wird nun getrennt und fraktioniert. Die zwischen 210° und 260° übergehende Fraktion kann als das Rohchinaldin abgesehen werden. Die durch ein nochmaliges Fraktionieren erhaltene, bei 240 bis 250° übergehende Fraktion wurde als reines Chinaldin betrachtet.

B) Darstellung des o-Anisidinchinaldines.



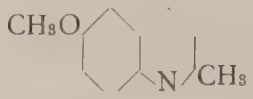
Dieser Körper, also der Methyläther des 8-Oxy-2-Methylchinolins, wurde von Döbner und Miller[1]) dargestellt, indem sie 2 Teile o-Anisidin, 3 Teile Paraldehyd und 4 Teile rohe Salzsäure auf dem Wasserbad am Rückflusskühler einige Stunden erhitzten, bis der Aldehyd verschwunden war. Das Produkt wurde mit Wasser verdünnt, filtriert und durch Natronlauge die Rohbase abgeschieden. Dieselbe wurde mit Äther aufgenommen und destilliert. Zur Trennung des unveränderten Anisidins wurde die Base aus wenig heissem Benzol kristallisiert. Während das Anisidin im erkalteten Benzol gelöst blieb, schied sich das o-Methoxylchinaldin in prachtvollen, farblosen Kristallen aus. Durch zweimaliges Kristallisieren aus Benzol gereinigt, schmilzt es bei 125°, siedet unzersetzt bei 282°.

Ich verfuhr analog nach der unter A) geschilderten Methode. Angewendet wurden auf 15 Teile o-Anisidin 30 Teile rohe Salzsäure, 1 Teil Chlorzink und 15 Teile Acetaldehyd. Das o-Anisidin wurde aus dem technischen, von den Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. bezogenen o-Anisidin dargestellt durch fraktionierte Destillation und so ein bei 215° siedendes Öl erhalten. Die abgeschiedene Rohbase wurde nun destilliert und die Fraktion zwischen 250 und 300° separat aufgefangen, welche zu einem grauweissen Körper erstarrte. Dieser wurde durch nochmaliges Umkristallisieren aus Benzol gereinigt und in farblosen Kristallen erhalten. Der Schmelzpunkt war analog der Angabe von Döbner und Miller 125—126° und der Siedepunkt 281—282°. Die Ausbeute betrug 44,3 % der theoretischen.

---

[1]) Ber. 17/1707.

C) Darstellung des p-Anisidinchinaldines.



Dieser Körper, der Methyläther des 6-Oxy-2-Methylchinons wurde analog der unter A resp. B angeführten Methode dargestellt. Ausgegangen wurde von einem p Anisidin, das in gut kristallisiertem Zustande von den Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. freundlichst zur Verfügung gestellt war. Durch öfteres Auflösen in Wasser und darauffolgendes freiwilliges Verdunsten wurde es in schönen rhombischen Kristallen erhalten, deren Schmelzpunkt 56—57° betrug.

Von diesem p-Anisidin wurden 15 Teile angewendet auf 30 Teile rohe Salzsäure, 1 Teil Chlorzink und 15 Teile Acetaldehyd. Nach der Trennung der Rohbase wurde die Fraktion zwischen 250 und 290° getrennt aufgefangen. Durch weitere Fraktionierung und Auffangen des bei 265—270° übergehenden Teiles erhielt ich ein bei 265° siedendes, bräunliches Öl. Die Ausbeute betrug 42,9% der theoretischen.

0,1472 gr Substanz lieferten 0,4112 gr CO_2 und 0,0860 gr H_2O
0,1921 gr Substanz lieferten 13,9 ccm N bei b = 716 mm u. t = 18,5°

Gefundene Werte:

C : 76,18%
H : 6,54%
N : 8,00%

Die für die Formel $C_{11}H_{11}NO$ berechneten Werte sind:

C : 76,30%
H : 6,35%
N : 8,09%

Vergleich der drei dargestellten Chinaldine.

Das gewöhnliche aus Anilin hergestellte Chinaldin ist ein farbloses bei 243° siedendes Öl. Das o-Anisidinchinaldin, das aus dem flüssigen o Anisidin erzeugt wurde, ist ein fester, in

farblosen Kristallen kristallisierender Körper, der bei 125—126° schmilzt und bei 281—282° siedet. Das aus dem festen p-Anisidin hergestellte p-Anisidinchinaldin ist ein bei 265° siedendes bräunliches Öl. Interessant ist der Vergleich der Reihe der Siedepunkte, also des o-Anisidinchinaldins mit 281—282°, dann des p-Anisidinchinaldins mit 265° und endlich des gewöhnlichen Chinaldins mit 243° mit der Reihe, die die Farben derselben und auch die der mit ihren Sulfurierungsprodukten gefärbten Wollen bilden. Dem entsprechend sind am dunkelsten stets die Produkte des o-Anisidinchinaldines, dann folgen die des p-Anisidinchinaldines und schliesslich die des gewöhnlichen Chinaldines.

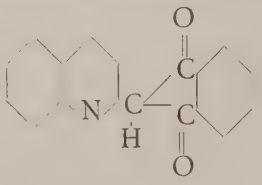
2. Kondensationen der Chinaldine mit Phtalsäureanhydrid.

A) Des gewöhnlichen Chinaldines.

Zur Darstellung dieses bekannten Chinophtalones wurde folgendermassen verfahren.

2 Teile Chinaldin werden zusammengeschmolzen mit 3 Teilen Phtalsäureanhydrid und so lange im Ölbad auf 190—198° erhitzt, als noch reichlich Wasserdampf sich entwickelt. Dann steigert man die Temperatur der Schmelze auf 200° und behält diese eine Stunde lang bei. Auf die heisse Schmelze wird vorsichtig kaltes Wasser gegossen, die Schmelze wird mit diesem gut verrieben und abfiltriert. Hierauf wird sie zu einem feinen Brei gemahlen, und um das überschüssige Phtalsäureanhydrid zu entfernen, einige Male mit ziemlich verdünnter Sodalösung und dann mit stark verdünnter Salzsäure ausgekocht. Nun wird abfiltriert und einige Male mit heissem Wasser ausgewaschen, dann zunächst aus Eisessig und zum zweiten Mal aus Alkohol umkristallisiert.

Die Ausbeute des so erhaltenen Chinophtalones

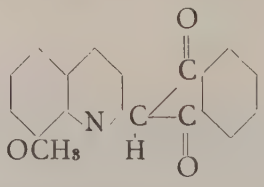


betrug 85,4% der theoretischen.

Die Sulfuration wird vorgenommen durch Lösung des Chinophtalones in rauchender Schwefelsäure (20% Anhydridgehalt). Hierauf wird mit Wasser verdünnt, mit Soda neutralisiert und durch Aussalzen das wasserlösliche Chinolingelb gefällt.

B) Kondensation des o-Anisidinchinaldines mit Phtalsäureanhydrid.

Zur Darstellung dieses o-Anisidinchinophtalones:



wurde dieselbe Methode, wie unter I angegeben, eingeschlagen. Nur wurde ein Zusatz von etwas Chlorzink vorgenommen, da dieses die Ausbeute nachweislich erhöht. Angewandt wurden: 10 gr o Anisidinchinaldin, 16 gr Phtalsäureanhydrid und 1 gr Chlorzink. Nach einem ca. 3 Stunden langen Erhitzen und sonstiger Behandlung wie früher wurde aus Eisessig und hierauf aus Alkohol umkristallisiert und schöne gelbe Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 235° lag. Die Ausbeute betrug 12 gr, also 66,6% der theoretischen.

0,1634 gr Substanz lieferten 0,4485 gr CO_2 und 0,0688 gr H_2O
0,2034 gr Substanz lieferten 8,4 ccm N bei b = 711 mm u. t = 15,8°

Gefundene Werte:

C : 74,85%
H : 4,71%
N : 4,55%

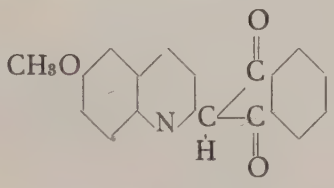
Die für die Formel $C_{19}H_{13}NO_3$ berechneten Werte sind:

C : 75,00 %
H : 4,60 %
N : 4,60 %

Die Sulfurierung wurde, wie unter I angegeben, vorgenommen. Die mit diesem Sulfurierungsprodukt gefärbte Wolle war etwas bräunlicher, mit einem Stich ins Goldgelbe, als die des Chinophtalones.

C) Kondensation des p-Anisidinchinaldines mit Phtalsäureanhydrid.

Zur Darstellung dieses p-Anisidinchinophtalones



wurde genau so verfahren, wie unter 1 resp. 2 angegeben. Die Mengenverhältnisse waren ebenso: 10 gr p-Anisidinchinaldin, 16 gr Phtalsäureanhydrid und etwas Chlorzink. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig und Alkohol verblieben schöne gelbe Nadeln, deren Schmelzpunkt 225° betrug. Die Ausbeute war 13 gr, also 72,2 % der theoretischen.

0,1584 gr Substanz lieferten 0,4344 gr CO_2 und 0,0663 gr H_2O
0,1873 gr Substanz lieferten 8,0 ccm N bei b = 712 mm u. t = 16,0°

Gefundene Werte:

C : 74,79 %
H : 4,68 %
N : 4,72 %

Die für die Formel $C_{19}H_{13}NO_3$ berechneten Werte sind:

C : 75,00 %
H : 4,60 %
N : 4,60 %

Die Sulfurierung wurde auf dieselbe Art vorgenommen.

Die gefärbte Wolle wies fast dieselbe Nuance, nur ganz wenig bräunlicher, auf als die des Chinophtalones.

Vergleich der drei dargestellten Chinophtalone.

Alle drei Chinophtalone werden auf die gleiche Art dargestellt, kristallisieren aus demselben Mittel, Eisessig resp. Alkohol, in gelben Nadeln aus. In der Farbe stellen sie sich so nebeneinander, dass das gewöhnliche Chinophtalon am hellsten gelb gefärbt ist, dann das p-Anisidinchinophtalon folgt, während das o-Anisidinchinophtalon am dunkelsten ist. Die mit ihren Sulfurierungsprodukten gefärbten Wollen stellen sich in dieselbe Reihe und zwar so, dass zwischen denen von Chinophtalon und p-Anisidinchinophtalon nur ein geringer Unterschied besteht, während die von o-Anisidinchinophtalon eine wesentlich dunklere Nuance mit einem Stich ins Bräunliche aufweist.

Die Schmelzpunkte dieser 3 Chinophtalone bilden folgende Reihe: p-Anisidinchinophtalon mit 225°, dann das gewöhnliche Chinophtalon mit 235° und endlich das o-Anisidinchinophtalon mit 244—245°, so dass der Unterschied fast regelmässig 10° beträgt.

3. Kondensation der Chinaldine mit dem Anhydrid der 3.6-Dichlorphtalsäure.

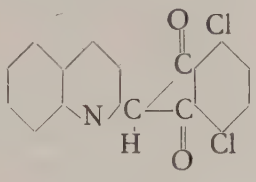
Zu diesen Kondensationen wurde die 3.6-Dichlorphtalsäure verwendet, deren Reinigung auf Seite 9 beschrieben wurde.

A) Des gewöhnlichen Chinaldines.

Bei dieser Kondensation wurde verfahren wie bei der mit dem ungechlorten Phtalsäureanhydrid. Angewandt wurden 2 Teile Chinaldin, 3 Teile 3.6-Dichlorphtalsäureanhydrid und etwas Chlorzink. Nach dem Kochen mit verdünnter Sodalösung resp. verdünnter Salzsäure und Auswaschen mit heissem Wasser wird der gelbe Körper noch mit Alkohol ausgewaschen. Dieses gechlorte Chinophtalon sowohl als auch alle übrigen Kondensationsprodukte, sei es aus o- oder p-Anisidin, sei es

aus Di- oder Tetrachlorphtalsäureanhydrid, lösen sich weder in Alkohol noch in Eisessig auf, Sie lassen sich daher nicht wie die ungechlorten Chinophtalone aus diesen beiden Mitteln umkristallisieren. Als einziges und ausgezeichnet geeignetes Kristallisationsmittel wurde Nitrobenzol gefunden. Aus diesem Mittel kristallisieren alle diese gechlorten Chinophtalone in schönen seidig glänzenden Nadeln aus. Nur müssen die abgenutschten Kristalle mehrere Male mit Alkohol ausgekocht werden, bis sie jeden Geruch nach Nitrobenzol verlieren. Die nach dem mehrmaligen Umkristallisieren aus Nitrobenzol und Auskochen mit Alkohol erhaltene Ausbeute an schönen gelben Nädelchen betrug 62,3 % der theoretischen. Der Schmelzpunkt liegt, wie überhaupt derjenige aller gechlorten Chinophtalone über 300°.

Die Analyse dieses 3.6-Dichlorchinophtalones



ergab:

0,1911 gr Substanz lieferten 7,2 ccm N bei b = 712,5 mm u. t = 14,7°
0,1683 gr Substanz lieferten 0,1402 gr AgCl.

Gefundene Werte:

N: 4,20 %
Cl: 20,61 %

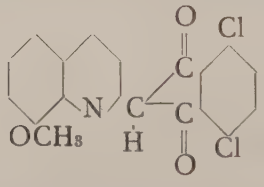
Die für die Formel $C_{18}H_9NO_2Cl_2$ berechneten Werte sind:

N: 4,09 %
Cl: 20,75 %

Die Sulfurierung wurde vorgenommen wie bei den ungechlorten Chinophtalonen mit rauchender Schwefelsäure und ergab einen wasserlöslichen Farbstoff, der Wolle mit einer goldgelben Nuance, mit einem Stich ins Bräunliche färbte, gleich derjenigen des ungechlorten o-Anisidinchinophtalones.

B) Kondensation des o-Anisidinchinaldines mit 3.6-Dichlorphtalsäureanhydrid.

Diese Kondensation wurde auf dieselbe Art ausgeführt, wie unter 1 beschrieben. Verwandt wurden 2 Teile o-Anisidinchinaldin, 3 Teile 3.6-Dichlorphtalsäureanhydrid und etwas Chlorzink. Auch für dieses Chinophtalon, das ebenfalls aus gelben seidig glänzenden Nadeln besteht, wurde als einziges Umkristallisationsmittel Nitrobenzol gefunden. Nach dem Auskochen mit Alkohol und Trocknen betrug die Ausbeute 68,5% der theoretischen. Der Schmelzpunkt lag gleichfalls über 300°. Die Analyse dieses 3.6-Dichlor-o-Anisidinchinophtalones



ergab:

0,2144 gr Substanz lieferten 7,1 ccm N bei b = 693 mm u. t = 15°
0,1601 gr Substanz lieferten 0,1245 gr AgCl.

Gefundene Werte:

N: 3,58%
Cl: 19,23%

Die für die Formel $C_{19}H_{11}NO_3Cl_2$ berechneten Werte sind:

N: 3,50%
Cl: 19,13%

Die Sulfurierung wurde ebenso wie die vorhergehende vorgenommen. Die Nuance der mit diesem Farbstoff gefärbten Wolle war ein Bräunlichgelb, das wesentlich bräunlicher war als das Gelb des ungechlorten o-Anisidinchinophtalones und des 3.6-Dichlorchinophtalones.

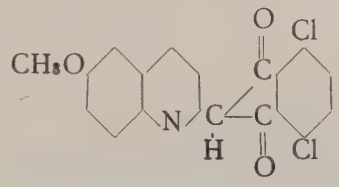
C) Kondensation des p-Anisidinchinaldines mit 3.6-Dichlorphtalsäureanhydrid.

Zu dieser Kondensation wurden 2 Teile p-Anisidinchinaldin, 3 Teile 3.6-Dichlorphtalsäureanhydrid und etwas Chlorzink ver-

wandt. Verfahren wurde nach derselben Art, wie unter 1 resp. 2 beschrieben. Nach dem Umkristallisieren aus Nitrobenzol, Auskochen mit Alkohol und Trocknen ergab sich die Ausbeute an ebenfalls gelben, seidig glänzenden Nadeln zu 63,2% der theoretischen.

Der Schmelzpunkt lag über 300°.

Die Analyse dieses 3.6-Dichlor-p-Anisidinchinophtalones



ergab:

0,2014 gr Subtanz lieferten 6,4 ccm N bei b = 701 mm und t = 15°

0,1534 gr Substanz lieferten 0,1181 gr AgCl.

Gefundene Werte:

N: 3,48%

Cl: 19,05%

Die für die Formel $C_{19}H_{11}NO_3Cl_2$ berechneten Werte sind:

N: 3,50%

Cl: 19,13%

Die mit dem analog hergestellten Sulfurierungsprodukt gefärbte Wolle war dunkler wie die des ungechlorten, wenig dunkler als die des Dichlorchinophtalones und heller als die des 3.6-Dichlor-o-Anisidinchinophtalones.

Vergleich der drei dargestellten Dichlorchinophtalone.

Diese 3 Dichlorchinophtalone werden gleichartig hergestellt und kristallisieren aus demselben Mittel, Nitrobenzol, in gelben Nadeln aus. In den Farbwerten stellen sie sich in dieselbe Reihe wie die ungechlorten Chinophtalone: am hellsten erscheint das 3.6-Dichlorchinophtalon, dann folgt das p- und endlich das Dichlor-o-Anisidinchinophtalon. Die Färbungsnuancen der Sulfurierungsprodukte bilden dieselbe Reihe und zwar so, dass die des 3.6-Dichlor-p-Anisidinchinophtalones wenig dunkler ist als

die des Dichlorchinophtalones, während die des Dichlor o-Anisidinchinophtalones wesentlich dunkler ist als die der beiden anderen.

Der Vergleich mit den ungechlorten Sulfurierungsprodukten lehrt, dass die gechlorten alle dunkler sind als die ungechlorten, überhaupt ein Übergang zum Bräunlichen zu bemerken ist.

Die Schmelzpunkte der Dichlorchinophtalone liegen sämtlich über 300°.

4. Kondensation der Chinaldine mit dem Anhydrid der Tetrachlorphtalsäure.

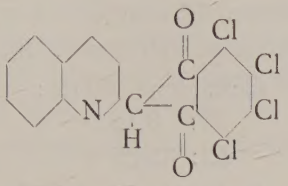
Zu diesen Kondensationen wurde die Tetrachlorphtalsäure verwendet, deren Reinigung auf Seite 10 beschrieben.

A) Kondensation des gewöhnlichen Chinaldines.

Verfahren wurde zu dieser Kondensation wie zu denen der bisher dargestellten gechlorten resp. ungechlorten Chinophtalone. Auf 1 Teil Chinaldin wurden 2 Teile Tetrachlorphtalsäureanhydrid und etwas Chlorzink verwandt. Nach dem Kochen mit verdünnter Sodalösung resp. verdünnter Salzsäure und Auswaschen mit heissem Wasser wird der gelbe Körper ebenfalls noch mit Alkohol ausgewaschen.

Wie schon auf Seite 32 erwähnt, sind auch die Kondensationen des Tetrachlorphtalsäureanhydrides weder in Alkohol noch in Eisessig löslich zum Unterschied von den nicht gechlorten Chinophtalonen. Als Kristallisationsmittel ist ebenfalls nur Nitrobenzol geeignet. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus diesem Mittel und öfterem Auskochen mit Alkohol ergaben sich schön gelbe, seidig glänzende Nädelchen, deren Ausbeute 59,2% der theoretischen Menge betrug. Der Schmelzpunkt lag wie bei den übrigen gechlorten Chinophtalonen über 300°.

Die Analyse dieses Tetrachlorchinophtalones



ergab:

0,1857 gr Substanz lieferten 6,0 ccm N bei b = 714 mm u. t = 17°
0,1744 gr Substanz lieferten 0,2437 gr AgCl.

Gefundene Werte:

N: 3,51 %
Cl: 34,41 %

Die für die Formel $C_{18}H_7NO_2Cl_4$ berechneten Werte sind:

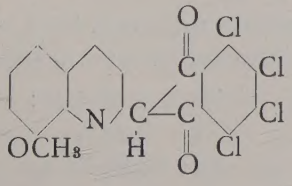
N: 3,40 %
Cl: 34,55 %

Die mit dem gleichfalls wie vorher dargestellten Sulfurierungsprodukt gefärbte Wolle war bräunlicher gelb als die des Dichlorchinophtalones, ungefähr in derselben bräunlichen Nuance wie des Dichlor-o-Anisidinchinophtalones.

B) Kondensation des o-Anisidinchinaldins mit dem Tetrachlorphtalsäureanhydrid.

Diese Kondensation wurde wie die vorhergehenden vorgenommen: 1 Teil o-Anisidinchinaldin, 2 Teile Tetrachlorphtalsäureanhydrid und etwas Chlorzink. Umkristallisiert wurde ebenfalls aus Nitrobenzol. Nach dem Auskochen mit Alkohol und Trocknen ergab sich eine Ausbeute an gelben, seidig glänzenden Nädelchen zu 65,3 % der theoretischen. Der Schmelzpunkt lag ebenfalls über 300°.

Die Analyse dieses Tetrachlor-o-Anisidinchinophtalones



ergab:

0,2203 gr Substanz lieferten 6,5 ccm N bei b = 716 mm u. t = 17,5°
0,1831 gr Substanz lieferten 0,2463 gr AgCl.

Gefundene Werte:
N: 3,19 %
Cl: 33,28 %

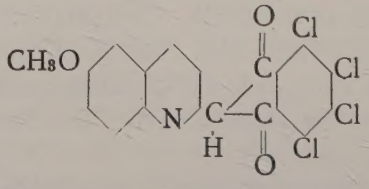
Die für die Formel $C_{19}H_9NO_8Cl_4$ berechneten Werte sind:
N: 3,31 %
Cl: 33,41 %

Die mit dem wie früher hergestellten Sulfurierungsprodukt gefärbte Wolle war ein ausgesprochenes, goldiges Braun, das am dunkelsten von den übrigen analogen Färbungen war.

C) Kondensation des p-Anisidinchinaldines mit dem Tetrachlorphtalsäureanhydrid.

Nach dem gleichen Verfahren wie vorstehend wurden 1 Teil p-Anisidinchinaldin, 2 Teile Tetrachlorphtalsäureanhydrid und etwas Chlorzink behandelt. Nach dem Umkristallisieren aus Nitrobenzol, Auskochen mit Alkohol und Trocknen ergab sich die Ausbeute an gelben, seidig glänzenden Nädelchen zu 64,0 % der berechneten Menge. Der Schmelzpunkt lag wie bei den vorhergehenden Kondensationen über 300°.

Die Analyse dieses Tetrachlor-p-Anisidinchinophtalones



ergab:

0,1837 gr Substanz lieferten 5,4 ccm N bei b = 717 mm u. t = 16,5°
0,1391 gr Substanz lieferten 0,1874 gr AgCl.

Gefundene Werte:
N: 3,24 %
Cl: 33,32 %

Die für die Formel $C_{19}H_9NO_3Cl_4$ berechneten Werte sind:

N: 3,31 %

Cl: 33,41 %

Die Färbung des wie früher dargestellten Sulfurierungsproduktes ergab auf Wolle ein Gelb, das dunkler, mit einem Stich in Bräunliche, war als die des analogen Dichlor-p-Anisidinchinophtalones.

Vergleich der drei dargestellten Tetrachlorchinophtalone.

Die Darstellung dieser drei Tetrachlorchinophtalone ist dieselbe und sie kristallisieren alle aus Nitrobenzol in schönen, gelben Nädelchen aus.

In dem Farbaussehen stellen sie sich nebeneinander, wie die gechlorten resp. ungechlorten Chinophtalone: am hellsten ist das Tetrachlorchinophtalon, dann das p- und endlich das Tetra-o-Anisidinchinophtalon. Die mit den Sulfurierungsprodukten gefärbten Wollen bilden dieselbe Reihe und zwar ist die des Tetrachlor-p-Anisidinchinophtalones nur wenig dunkler als die des Tetrachlorchinophtalones, während die des Tetrachlor-o-Anisidinchinophtalones wesentlich dunkler ist.

Vergleicht man diese Färbungen mit denen der Dichlor- resp. ungechlorten Chinophtalone, so findet man, dass der auf Seite 36 erwähnte Übergang zum Bräunlichen fortgesetzt ist.

Auch bei diesen gechlorten Chinophtalonen liegen die Schmelzpunkte über 300°.

Vergleich der dargestellten ungechlorten und gechlorten Chinophtalone.

Die Darstellung aller Chinophtalone ist die gleiche, indem das entsprechende Chinaldin mit dem Anhydrid der ungechlorten resp. gechlorten Phtalsäure bei Anwesenheit von etwas Chlorzink bei höherer Temperatur kondensiert wird. Die ungechlorten Chinophtalone sind im Gegensatz zu den gechlorten in Eisessig und Alkohol löslich und können daher aus diesem Mittel um-

kristallisiert werden, während die gechlorten sich nur aus Nitrobenzol umkristallisieren lassen. Sie sind alle in Wasser unlöslich. In konzentrierter Schwefelsäure lösen sie sich mit rotbrauner Farbe und lassen sich aus dieser Lösung durch Eingiessen in Natriumkarbonatlösung gut in ein wasserlösliches Sulfurierungsprodukt überführen. Sie kristallisieren alle in schönen, mehr oder minder seidenglänzenden Nädelchen von verschieden gelben Nuancen. Die o-Verbindung ist jeweilig die dunkelste, während das gewöhnliche Chinophtalon das hellste ist. Die Färbungen der Sulfurierungsprodukte stellen sich ebenfalls stets in dieselbe Reihe.

Vergleicht man die drei Reihen untereinander, so zeigt es sich, dass, je mehr Chlor eintritt, desto dunkler (bis zum Bräunlichen) die Nuancen werden; die ungechlorten liefern also die hellsten, gelben Färbungen, während die Tetrachlorverbindungen am dunkelsten mit einem Stich ins Bräunliche gefärbt sind.

Die Schmelzpunkte der ungechlorten Chinophtalone liegen zwischen 225—245°, während der Eintritt des Chlors eine wesentliche Steigerung bis über 300° zur Folge hat.